

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-237362

(43) 公開日 平成11年(1999)8月31日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 1 N 27/416  
27/419

識別記号

F I

G 0 1 N 27/46

3 3 1

3 2 7 E

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平10-37735

(22) 出願日 平成10年(1998)2月19日

(71) 出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72) 発明者 加藤 伸秀

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72) 発明者 濱田 安彦

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

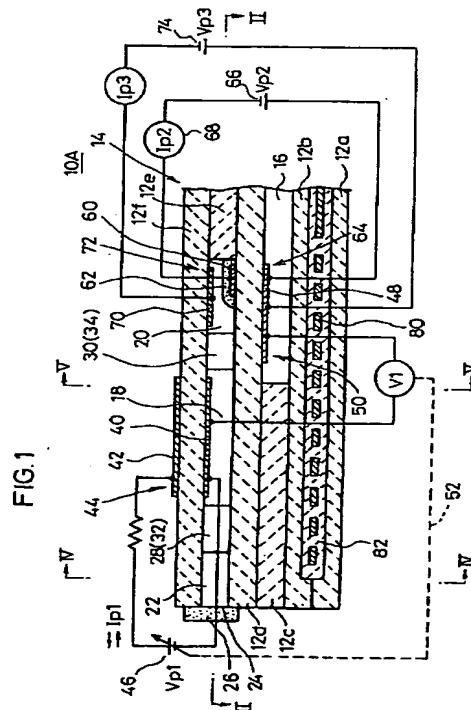
(74) 代理人 弁理士 千葉 剛宏 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ガスセンサ

(57) 【要約】

【課題】被測定ガス中に発生する排気圧の脈動の影響を回避して、検出電極での測定精度の向上を図る。

【解決手段】NO<sub>x</sub>に対する分解／還元能力がないか、あるいは低い電極（内側ポンプ電極40及び外側ポンプ電極42）を有する主ポンプセル44を用いて、第1室18内の酸素濃度を実質的にNOが分解し得ない所定の値に制御し、NO<sub>x</sub>に対する分解／還元能力があるか、あるいは高い検出電極60を用いてNO<sub>x</sub>を分解し、その際に発生する酸素の量を測定することによって、NO<sub>x</sub>濃度を測定するガスセンサ10Aにおいて、ガス導入口24と第1室18との間に緩衝空間22を設けて構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】外部空間に接する固体電解質にて区画形成された処理空間にガス導入口を通じて導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記処理空間における酸素分圧を測定対象である所定ガス成分が分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、  
前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用及び／又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する測定用ポンプ手段とを具備し、  
前記測定用ポンプ手段のポンピング処理によって該測定用ポンプ手段に流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定するガスセンサにおいて、

前記ガス導入口と前記処理空間との間に緩衝空間が設けられていることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 2】外部空間に接する固体電解質にて区画形成された処理空間にガス導入口を通じて導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記処理空間における酸素分圧を測定対象である所定ガス成分が分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、

前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素の量と基準ガスに含まれる酸素の量との差に応じた起電力を発生する酸素分圧検出手段とを具備し、

前記酸素分圧検出手段にて検出された起電力に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定するガスセンサにおいて、

前記ガス導入口と前記処理空間との間に緩衝空間が設けられていることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 3】請求項 1 又は 2 記載のガスセンサにおいて、

前記被測定ガスの前記緩衝空間への導入経路に、前記被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与する第 1 の拡散律速部が設けられ、

前記被測定ガスの前記緩衝空間から前記処理空間への導入経路に、前記被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与する第 2 の拡散律速部が設けられていることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 4】請求項 3 記載のガスセンサにおいて、

前記緩衝空間は、その容積が少なくとも前記第 1 の拡散律速部と前記第 2 の拡散律速部における各拡散抵抗に基づいて規定されていることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 5】請求項 3 又は 4 記載のガスセンサにおいて、

前記緩衝空間の前面開口が前記ガス導入口を構成し、前記ガス導入口を覆うように前記第 1 の拡散律速部が形

成されていることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 6】請求項 3～5 のいずれか 1 項に記載のガスセンサにおいて、

前記第 1 及び第 2 の拡散律速部がそれぞれ狭い連通路にて形成されていることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 7】請求項 6 記載のガスセンサにおいて、ガス導入方向に対向する投影面でみたとき、第 1 の拡散律速部を構成する連通路の位置と第 2 の拡散律速部を構成する連通路の位置とが一致していないことを特徴とするガスセンサ。

【請求項 8】請求項 3～5 のいずれか 1 項に記載のガスセンサにおいて、

前記第 1 及び第 2 の拡散律速部がそれぞれ多孔質体にて構成されていることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 9】請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のガスセンサにおいて、

前記緩衝空間におけるガス導入方向に対向する投影面の面積が、前記処理空間におけるガス導入方向に対向する投影面の面積以上であることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 10】外部空間に接する固体電解質にて区画形成された処理空間にガス導入口を通じて導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記処理空間における酸素分圧を測定対象である所定ガス成分が分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、

前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用及び／又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する測定用ポンプ手段とを具備し、前記測定用ポンプ手段のポンピング処理によって該測定用ポンプ手段に流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定するガスセンサにおいて、

前記ガス導入口と前記処理空間との間に目詰まり防止部と緩衝空間とがシリーズに設けられ、

前記目詰まり防止部の前面開口が前記ガス導入口を構成し、

前記目詰まり防止部と前記緩衝空間の間に、前記被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与する拡散律速部が設けられていることを特徴とするガスセンサ。

【請求項 11】外部空間に接する固体電解質にて区画形成された処理空間にガス導入口を通じて導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記処理空間における酸素分圧を測定対象である所定ガス成分が分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、

前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素の量と基準ガスに含まれる酸素の量との差に応じた起電力を発生する酸素分圧

検出手段とを具備し、

前記酸素分圧検出手段にて検出された起電力に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定するガスセンサにおいて、

前記ガス導入口と前記処理空間との間に目詰まり防止部と緩衝空間とがシリーズに設けられ、

前記目詰まり防止部の前面開口が前記ガス導入口を構成し、

前記目詰まり防止部と前記緩衝空間の間に、前記被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与する拡散律速部が設けられていることを特徴とするガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、車両の排気ガスや大気中に含まれるNO、NO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等の酸化物や、CO、C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>等の可燃ガスを測定するガスセンサに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、燃焼ガス等の被測定ガス中のNO<sub>x</sub>を測定する方法として、RhのNO<sub>x</sub>還元性を利用して、ジルコニア等の酸素イオン導伝性の固体電解質上にPt電極及びRh電極を形成したセンサを用い、これら両電極間の起電力を測定するようにした手法が知られている。

【0003】しかしながら、このようなセンサは、被測定ガスである燃焼ガス中に含まれる酸素濃度の変化によって起電力が大きく変化するばかりでなく、NO<sub>x</sub>の濃度変化に対して起電力変化が小さく、そのためにノイズの影響を受けやすいという問題がある。

【0004】また、NO<sub>x</sub>の還元性を引き出すためには、CO等の還元ガスが必要になるところから、一般に、大量のNO<sub>x</sub>が発生する燃料過少の燃焼条件下では、COの発生量がNO<sub>x</sub>の発生量を下回るようになるため、そのような燃焼条件下に形成される燃焼ガスでは、正確な測定ができないという欠点があった。

【0005】前記問題点を解決するために、被測定ガス存在空間に連通した第1の内部空所と該第1の内部空所に連通した第2の内部空所にNO<sub>x</sub>分解能力の異なるポンプ電極を配したNO<sub>x</sub>センサと、第1の内部空所内の第1のポンセルでO<sub>2</sub>濃度を調整し、第2の内部空所内に配された分解ポンセルでNO<sub>x</sub>を分解し、分解ポンプに流れるポンプ電流からNO<sub>x</sub>濃度を測定する方法が、例えば特開平8-271476号公報に明らかにされている。

【0006】更に、特開平9-113484号公報には、酸素濃度が急変した場合でも第2の内部空所内の酸素濃度が一定に制御されるように、第2の内部空所内に補助ポンプ電極を配したセンサ素子が明らかにされている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで、ガスセンサにおいては、実機での被測定ガス中に発生する排気圧脈動の影響を受け、外部空間の酸素が第1空間に対して急速に入り込むことになる。

【0008】これを解決するために、ガス導入口と第1空間との間に設けられる拡散律速部を多孔体で構成する、あるいは拡散律速部をスリット形状若しくはスリット内に多孔体を挿入するなどの構成を採用している。

【0009】しかし、このような構成を採用しても、前記排気圧の脈動の影響を効果的に回避することができないことが判明した。その理由は、前記排気圧の脈動によって、外部空間での圧力が第1空間内の圧力よりも正になると、外部空間の酸素が第1空間に対して突出するよう急激に入り込むことになる。

【0010】第1空間への酸素の突出供給が終了した時点では、外部空間の圧力が第1空間内の圧力よりも負となるが、一旦、第1空間に供給された酸素は、前記拡散律速部によって、供給経路の逆の経路を通じて排出されるということはない。従って、この場合は、主ポンプによるポンピング動作によってしか外部空間に汲み出されないことになる。主ポンプは、第1空間内の酸素濃度が所定の濃度になるようにポンピング処理するが、酸素濃度が所定濃度に達するまでにはある程度時間が必要であり、その間に、再び排気圧の脈動によって第1空間に酸素が急激に供給されるという現象が発生し、主ポンプによる第1空間内の酸素濃度を所定の濃度に制御するという動作を効率よく行うことができない。

【0011】その結果、第1空間での主ポンプによる酸素ポンピング量と被測定ガス中の酸素濃度との相関性はどうしても悪くなり、この第1空間での酸素濃度の乱れは、第1空間に連通する第2空間での酸素濃度の制御及びNO<sub>x</sub>検知部である検出電極での測定精度の劣化を引き起こすおそれがある。

【0012】本発明はこのような課題を考慮してなされたものであり、被測定ガス中に発生する排気圧の脈動の影響を回避することができ、検出電極での測定精度の向上を図ることができるガスセンサを提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明に係るガスセンサは、外部空間に接する固体電解質にて区画形成された処理空間にガス導入口を通じて導入された前記外部空間からの被測定ガスに含まれる酸素をポンピング処理して、前記処理空間における酸素分圧を測定対象である所定ガス成分が分解され得ない所定の値に制御する主ポンプ手段と、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用及び/又は電気分解により分解させ、該分解によって発生した酸素をポンピング処理する測定用ポンプ手段とを具備し、前記測定用ポンプ手段のポンピング処理によって該

測定用ポンプ手段に流れるポンプ電流に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定するガスセンサにおいて、前記ガス導入口と前記処理空間との間に緩衝空間を設けて構成する。

【0014】まず、外部空間から処理空間内に導入された被測定ガスのうち、酸素が主ポンプ手段によってポンピング処理され、処理空間内の酸素は所定濃度に調整される。

【0015】前記主ポンプ手段にて所定の酸素濃度に調整された被測定ガスは、次の測定用ポンプ手段に導かれる。測定用ポンプ手段は、導かれた前記被測定ガスのうち、酸素をポンピング処理する。そして、前記測定用ポンプ手段によりポンピング処理される酸素の量に応じて該測定用ポンプ手段に流れるポンプ電流に基づいて被測定ガス中の所定ガス成分の量が求められることとなる。

【0016】そして、外部空間における排気圧の脈動によってガス導入口を通じて酸素がセンサ素子に急激に入り込むことになるが、この外部空間からの酸素は、直接処理空間に入り込まずに、その前段の緩衝空間に入り込むことになる。つまり、排気圧の脈動による酸素濃度の急激な変化は、緩衝空間によって打ち消され、処理空間に対する排気圧の脈動の影響はほとんど無視できる程度となる。

【0017】その結果、処理空間での主ポンプでの酸素ポンピング量と被測定ガス中の酸素濃度との相関性がよくなり、測定用ポンプ手段での測定精度の向上が図られることになると同時に、処理空間を例えば空燃比を求めるためのセンサとして兼用させることが可能となる。

【0018】また、前記ガスセンサにおいては、前記測定用ポンプ手段に代えて、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガス中に含まれる所定ガス成分を触媒作用により分解させ、該分解によって発生した酸素の量と基準ガスに含まれる酸素の量との差に応じた起電力を発生する酸素分圧検出手段を設けて、前記酸素分圧検出手段にて検出された起電力に基づいて前記被測定ガス中の前記所定ガス成分を測定するようにしてもよい。

【0019】この場合、まず、外部空間から導入された被測定ガスのうち、酸素が主ポンプ手段によってポンピング処理され、処理空間内の酸素は所定濃度に調整される。

【0020】前記主ポンプ手段にて所定の酸素濃度に調整された被測定ガスは、次の濃度検出手段に導かれ、該濃度検出手段において、前記主ポンプ手段にてポンピング処理された後の被測定ガスに含まれる酸素の量と基準ガス（大気）における酸素の量との差に応じた起電力が発生する。この起電力に基づいて被測定ガス中の特定成分量が求められることとなる。

【0021】この場合も、外部空間における排気圧の脈動によってガス導入口を通じて酸素がセンサ素子に急激

に入り込むことになるが、この外部空間からの酸素は、直接処理空間に入り込まずに、その前段の緩衝空間に入り込むことになり、処理空間に対する排気圧の脈動の影響はほとんど無視できる程度となる。

【0022】その結果、処理空間での主ポンプでの酸素ポンピング量と被測定ガス中の酸素濃度との相関性がよくなり、測定用ポンプ手段での測定精度の向上が図られることになると同時に、処理空間を例えば空燃比を求めるためのセンサとして兼用させることが可能となる。

【0023】そして、本発明に係るガスセンサにおいて、前記被測定ガスの前記緩衝空間への導入経路に、前記被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与する第1の拡散律速部を設け、前記被測定ガスの前記緩衝空間から前記処理空間への導入経路に、前記被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与する第2の拡散律速部を設けるようにもよい。

【0024】この場合、前記緩衝空間の容積は、少なくとも前記第1の拡散律速部と前記第2の拡散律速部における各拡散抵抗に基づいて規定することができる。

【0025】また、前記緩衝空間の前面開口で前記ガス導入口を構成し、前記ガス導入口を覆うように前記第1の拡散律速部を形成するようにもよい。

【0026】前記ガスセンサにおいて、前記第1及び第2の拡散律速部をそれぞれ狭い連通路にて形成するようにもよい。この場合、ガス導入方向に対向する投影面でみたとき、第1の拡散律速部を構成する連通路の位置と第2の拡散律速部を構成する連通路の位置とが一致しないように各連通路を形成することが好ましい。

【0027】なお、前記第1及び第2の拡散律速部をそれぞれ多孔質体にて構成することができる。

【0028】また、前記ガスセンサにおいて、前記緩衝空間におけるガス導入方向に対向する投影面の面積を、前記処理空間におけるガス導入方向に対向する投影面の面積以上にすることが望ましい。これにより、緩衝空間の容積が大きくなることから、排気圧の脈動の打ち消し作用が効果的に行われ、処理空間に対する排気圧の脈動の影響をほとんどなくすことができる。

【0029】また、前記ガスセンサにおいて、前記ガス導入口と前記処理空間との間に目詰まり防止部と緩衝空間とをシリーズに設け、前記目詰まり防止部の前面開口で前記ガス導入口を構成し、前記目詰まり防止部と前記緩衝空間の間に、前記被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与する拡散律速部を設けるようにもよい。

【0030】この場合、外部空間の被測定ガス中に発生する粒子物（スト、オイル燃焼物等）が緩衝空間の入り口付近にて詰まるということが回避され、より高精度に所定ガス成分を測定することが可能となる。

【0031】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係るガスセンサを例えば車両の排気ガスや大気中に含まれるNO、N

$O_2$ 、 $SO_2$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$ 等の酸化物や、 $CO$ 、 $CnHm$ 等の可燃ガスを測定するガスセンサに適用したいくつかの実施の形態例を図1～図29を参照しながら説明する。

【0032】第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aは、図1に示すように、 $ZrO_2$ 等の酸素イオン導伝性固体電解質を用いたセラミックスによりなる例えれば6枚の固体電解質層12a～12fが積層されて構成されたセンサ素子14を有する。

【0033】このセンサ素子14は、下から1層目及び2層目が第1及び第2の基板層12a及び12bとされ、下から3層目及び5層目が第1及び第2のスペーサ層12c及び12eとされ、下から4層目及び6層目が第1及び第2の固体電解質層12d及び12fとされている。

【0034】第2の基板層12bと第1の固体電解質層12dとの間には、酸化物測定の基準となる基準ガス、例えば大気が導入される空間（基準ガス導入空間16）が、第1の固体電解質層12dの下面、第2の基板層12bの上面及び第1のスペーサ層12cの側面によって区画、形成されている。

【0035】そして、第2の固体電解質層12fの下面と第1の固体電解質層12dの上面との間には、被測定ガス中の酸素分圧を調整するための第1室18と、被測定ガス中の酸素分圧を微調整し、更に被測定ガス中の酸化物、例えば窒素酸化物（ $NO_x$ ）を測定するための第2室20が区画、形成される。

【0036】そして、この第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aは、第2のスペーサ層12eの前端部に緩衝空間22が形成されている。この緩衝空間22の前端開口はガス導入口24を構成し、該ガス導入口24を覆うように第1の拡散律速部26が形成されている。

【0037】また、前記緩衝空間22と前記第1室18は、第2の拡散律速部28を介して連通され、第1室18と第2室20は、第3の拡散律速部30を介して連通されている。即ち、前記緩衝空間22は、前記第2のスペーサ層12eの前端部において、第2の固体電解質層12fの下面、第1の固体電解質層12dの上面、第1の拡散律速部26及び第2の拡散律速部28にて区画、形成されるようになっている。

【0038】ここで、前記第1の拡散律速部26は、緩衝空間22に導入される被測定ガスに所定の拡散抵抗を付与するものであり、この例では、図1に示すように、被測定ガスを導入することができる多孔質材料（例えばアロンセラミック材料等）にて構成されている。一方、第2及び第3の拡散律速部28及び30は、第1室18及び第2室20にそれぞれ導入される被測定ガスに対して所定の拡散抵抗を付与するものであり、この例では、図2並びに図3、図4及び図5に示すように、被測定ガスを導入することができる所定の断面積を有した縦長の

スリット32及び34として形成されている。これらスリット32及び34は、共に第2のスペーサ層12eの幅方向ほぼ中央部分に形成されている。

【0039】なお、第3の拡散律速部30のスリット34内に、 $ZrO_2$ 等からなる多孔質体を充填、配置して、前記第3の拡散律速部30の拡散抵抗が第2の拡散律速部28の拡散抵抗よりも大きくなるようにしてもよい。第3の拡散律速部30の拡散抵抗は第2の拡散律速部28のそれよりも大きい方が好ましいが、小さくても問題はない。

【0040】そして、前記第3の拡散律速部30を通じて、第1室18内の雰囲気が所定の拡散抵抗の下に第2室20内に導入されることとなる。

【0041】また、前記第2の固体電解質層12fの下面のうち、前記第1室18を形づくる下面全面に、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極（例えはA u 1%を含む $Pt \cdot ZrO_2$ のサーメット電極）からなる内側ポンプ電極40が形成され、前記第2の固体電解質層12fの上面のうち、前記内側ポンプ電極40に対応する部分に、外側ポンプ電極42が形成されており、これら内側ポンプ電極40、外側ポンプ電極42並びにこれら両電極40及び42間に挟まれた第2の固体電解質層12fにて電気化学的なポンプセル、即ち、主ポンプセル44が構成されている。

【0042】そして、前記主ポンプセル44における内側ポンプ電極40と外側ポンプ電極42との間に外部の可変電源46を通じて所望の制御電圧（ポンプ電圧） $V_{p1}$ を印加して、外側ポンプ電極42と内側ポンプ電極40との間に正方向あるいは負方向にポンプ電流 $I_{p1}$ を流すことにより、前記第1室18内における雰囲気中の酸素を外部の外部空間に汲み出し、あるいは外部空間の酸素を第1室18内に汲み入れができるようになっている。

【0043】また、前記第1の固体電解質層12dの下面のうち、基準ガス導入空間16に露呈する部分に基準電極48が形成されており、前記内側ポンプ電極40及び基準電極48並びに第2の固体電解質層12f、第2のスペーサ層12e及び第1の固体電解質層12dによって、電気化学的なセンサセル、即ち、制御用酸素分圧検出セル50が構成されている。

【0044】この制御用酸素分圧検出セル50は、第1室18内の雰囲気と基準ガス導入空間16内の基準ガス（大気）との間の酸素濃度差に基づいて、内側ポンプ電極40と基準電極48との間に発生する起電力を通じて、前記第1室18内の雰囲気の酸素分圧が検出できるようになっている。

【0045】検出された酸素分圧値は可変電源46をフィードバック制御するために使用され、具体的には、第1室18内の雰囲気の酸素分圧が、次の第2室20において酸素分圧の制御を行い得るのに十分な低い所定の値

となるように、主ポンプ用のフィードバック制御系 5 2 を通じて主ポンプセル 4 4 のポンプ動作が制御される。

【0046】このフィードバック制御系 5 2 は、内側ポンプ電極 4 0 の電位と基準電極 4 8 の電位の差（検出電圧 V<sub>p</sub> 1）が、所定の電圧レベルとなるように、外側ポンプ電極 4 2 と内側ポンプ電極 4 0 間のポンプ電圧 V<sub>p</sub> 1 をフィードバック制御する回路構成を有する。この場合、内側ポンプ電極 4 0 は接地とされる。

【0047】従って、主ポンプセル 4 4 は、第 1 室 1 8 に導入された被測定ガスのうち、酸素を前記ポンプ電圧 V<sub>p</sub> 1 のレベルに応じた量ほど汲み出す、あるいは汲み入れる。そして、前記一連の動作が繰り返されることによって、第 1 室 1 8 における酸素濃度は、所定レベルにフィードバック制御されることになる。この状態で、外側ポンプ電極 4 2 と内側ポンプ電極 4 0 間に流れるポンプ電流 I<sub>p</sub> 1 は、被測定ガス中の酸素濃度と第 1 室 1 8 の制御酸素濃度の差を示しており、被測定ガス中の酸素濃度の測定に用いることができる。

【0048】なお、前記内側ポンプ電極 4 0 及び外側ポンプ電極 4 2 を構成する多孔質サーメット電極は、Pt 等の金属と ZrO<sub>2</sub> 等のセラミックスとから構成されることになるが、被測定ガスに接触する第 1 室 1 8 内に配置される内側ポンプ電極 4 0 は、測定ガス中の NO 成分に対する還元能力を弱めた、あるいは還元能力のない材料を用いる必要があり、例えば La<sub>3</sub> CuO<sub>4</sub> 等のペロブスカイト構造を有する化合物、あるいは Au 等の触媒活性の低い金属とセラミックスのサーメット、あるいは Au 等の触媒活性の低い金属と Pt 族金属とセラミックスのサーメットで構成されることが好ましい。更に、電極材料に Au と Pt 族金属の合金を用いる場合は、Au 添加量を金属成分全体の 0.03 ~ 35% にすることが好ましい。

【0049】また、この第 1 の実施の形態に係るガスセンサ 10Aにおいては、前記第 1 の固体電解質層 1 2 d の上面のうち、前記第 2 室 2 0 を形づくる上面であって、かつ第 3 の拡散律速部 3 0 から離間した部分に、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極からなる検出電極 6 0 が形成され、この検出電極 6 0 を被覆するように、第 4 の拡散律速部 6 2 を構成するアルミナ膜が形成されている。そして、該検出電極 6 0 、前記基準電極 4 8 及び第 1 の固体電解質層 1 2 d によって、電気化学的なポンプセル、即ち、測定用ポンプセル 6 4 が構成される。

【0050】前記検出電極 6 0 は、被測定ガス成分たる NO<sub>x</sub> を還元し得る金属とセラミックスとしてのジルコニアからなる多孔質サーメットにて構成され、これによって、第 2 室 2 0 内の雰囲気中に存在する NO<sub>x</sub> を還元する NO<sub>x</sub> 還元触媒として機能するほか、前記基準電極 4 8 との間に、直流電源 6 6 を通じて一定電圧 V<sub>p</sub> 2 が印加されることによって、第 2 室 2 0 内の雰囲気中の酸素を基準ガス導入空間 1 6 に汲み出せるようになっている。

る。この測定用ポンプセル 6 4 のポンプ動作によって流れるポンプ電流 I<sub>p</sub> 2 は、電流計 6 8 によって検出されるようになっている。

【0051】前記定電圧（直流）電源 6 6 は、第 4 の拡散律速部 6 2 により制限された NO<sub>x</sub> の流入下において、測定用ポンプセル 6 4 で分解時に生成した酸素のポンピングに対して限界電流を与える大きさの電圧を印加できるようになっている。

【0052】一方、前記第 2 の固体電解質層 1 2 f の下面のうち、前記第 2 室 2 0 を形づくる下面全面には、平面ほぼ矩形状の多孔質サーメット電極（例えば Au 1% を含む Pt・ZrO<sub>2</sub> のサーメット電極）からなる補助ポンプ電極 7 0 が形成されており、該補助ポンプ電極 7 0 、前記第 2 の固体電解質層 1 2 f 、第 2 のスペーサ層 1 2 e 、第 1 の固体電解質層 1 2 d 及び基準電極 4 8 にて補助的な電気化学的ポンプセル、即ち、補助ポンプセル 7 2 が構成されている。

【0053】前記補助ポンプ電極 7 0 は、前記主ポンプセル 4 4 における内側ポンプ電極 4 0 と同様に、被測定ガス中の NO 成分に対する還元能力を弱めた、あるいは還元能力のない材料を用いている。この場合、例えば La<sub>3</sub> CuO<sub>4</sub> 等のペロブスカイト構造を有する化合物、あるいは Au 等の触媒活性の低い金属とセラミックスのサーメット、あるいは Au 等の触媒活性の低い金属と Pt 族金属とセラミックスのサーメットで構成されることが好ましい。更に、電極材料に Au と Pt 族金属の合金を用いる場合は、Au 添加量を金属成分全体の 0.03 ~ 35% にすることが好ましい。

【0054】そして、前記補助ポンプセル 7 2 における補助ポンプ電極 7 0 と基準電極 4 8 間に、外部の直流電源 7 4 を通じて所望の一定電圧 V<sub>p</sub> 3 を印加することにより、第 2 室 2 0 内の雰囲気中の酸素を基準ガス導入空間 1 6 に汲み出せるようになっている。

【0055】これによって、第 2 室 2 0 内の雰囲気の酸素分圧が、実質的に被測定ガス成分（NO<sub>x</sub>）が還元又は分解され得ない状況下で、かつ目的成分量の測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値とされる。この場合、第 1 室 1 8 における主ポンプセル 4 4 の働きにより、この第 2 室 2 0 内に導入される酸素の量の変化は、被測定ガスの変化よりも大幅に縮小されるため、第 2 室 2 0 における酸素分圧は精度よく一定に制御される。

【0056】従って、前記構成を有する第 1 の実施の形態に係るガスセンサ 10A では、前記第 2 室 2 0 内において酸素分圧が制御された被測定ガスは、検出電極 6 0 に導かれることとなる。

【0057】また、この第 1 の実施の形態に係るガスセンサ 10Aにおいては、図 1 に示すように、第 1 及び第 2 の基板層 1 2 a 及び 1 2 b にて上下から挟まれた形態において、外部からの給電によって発熱するヒータ 8 0 が埋設されている。このヒータ 8 0 は、酸素イオンの導

伝性を高めるために設けられるもので、該ヒータ80の上下面には、第1及び第2の基板層12a及び12bとの電気的絶縁を得るために、アルミナ等の絶縁層82が形成されている。

【0058】前記ヒータ80は、第1室18から第2室20の全体にわたって配設されており、これによって、第1室18及び第2室20がそれぞれ所定の温度に加熱され、併せて主ポンプセル44、制御用酸素分圧検出セル50及び測定用ポンプセル64も所定の温度に加熱、保持されるようになっている。

【0059】次に、第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aの動作について説明する。まず、ガスセンサ10Aの先端部側が外部空間に配置され、これによって、被測定ガスは、第1の拡散律速部26、緩衝空間22及び第2の拡散律速部28（スリット32）を通じて所定の拡散抵抗の下に、第1室18に導入される。この第1室18に導入された被測定ガスは、主ポンプセル44を構成する外側ポンプ電極42及び内側ポンプ電極40間に所定のポンプ電圧Vp1が印加されることによって引き起こされる酸素のポンピング作用を受け、その酸素分圧が所定の値、例えば $10^{-7}$  atmとなるように制御される。この制御は、フィードバック制御系52を通じて行われる。

【0060】なお、第2の拡散律速部28は、主ポンプセル44にポンプ電圧Vp1を印加した際に、被測定ガス中の酸素が測定空間（第1室18）に拡散流入する量を絞り込んで、主ポンプセル44に流れる電流を抑制する働きをしている。

【0061】また、第1室18内においては、外部の被測定ガスによる加熱、更にはヒータ80による加熱環境下においても、内側ポンプ電極40にて雰囲気中のNOxが還元されない酸素分圧下の状態、例えば $\text{NO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$ の反応が起こらない酸素分圧下の状況が形成されている。これは、第1室18内において、被測定ガス（雰囲気）中のNOxが還元されると、後段の第2室20内でのNOxの正確な測定ができなくなるからであり、この意味において、第1室18内において、NOxの還元に関与する成分（ここでは、内側ポンプ電極40の金属成分）にてNOxが還元され得ない状況を形成する必要がある。具体的には、前述したように、内側ポンプ電極40にNOx還元性の低い材料、例えばAuとPtの合金を用いることで達成される。

【0062】そして、前記第1室18内のガスは、第3の拡散律速部30を通じて所定の拡散抵抗の下に、第2室20に導入される。この第2室20に導入されたガスは、補助ポンプセル72を構成する補助ポンプ電極70及び基準電極48間に電圧Vp3が印加されることによって引き起こされる酸素のポンピング作用を受け、その酸素分圧が一定の低い酸素分圧値となるように微調整される。

【0063】前記第3の拡散律速部30は、前記第2の拡散律速部28と同様に、補助ポンプセル72に電圧Vp3を印加した際に、被測定ガス中の酸素が測定空間（第2室20）に拡散流入する量を絞り込んで、補助ポンプセル72に流れるポンプ電流Ip3を抑制する働きをしている。

【0064】そして、上述のようにして第2室20内において酸素分圧が制御された被測定ガスは、第4の拡散律速部62を通じて所定の拡散抵抗の下に、検出電極60に導かれることとなる。

【0065】前記主ポンプセル44を動作させて第1室18内の雰囲気の酸素分圧をNOx測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御しようとしたとき、換言すれば、制御用酸素分圧検出セル50にて検出される電圧V1が一定となるように、フィードバック制御系52を通じて可変電源46のポンプ電圧Vp1を調整したとき、被測定ガス中の酸素濃度が大きく、例えば0~20%に変化すると、通常、第2室20内の雰囲気及び検出電極60付近の雰囲気の各酸素分圧は、僅かに変化するようになる。これは、被測定ガス中の酸素濃度が高くなると、第1室18の幅方向及び厚み方向に酸素濃度分布が生じ、この酸素濃度分布が被測定ガス中の酸素濃度により変化するためであると考えられる。

【0066】しかし、この第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aにおいては、第2室20に対して、その内部の雰囲気の酸素分圧を常に一定に低い酸素分圧値となるように補助ポンプセル72を設けるようにしているため、第1室18から第2室20に導入される雰囲気の酸素分圧が被測定ガスの酸素濃度に応じて変化しても、前記補助ポンプセル72のポンプ動作によって、第2室20内の雰囲気の酸素分圧を常に一定の低い値とことができ、その結果、NOxの測定に実質的に影響がない低い酸素分圧値に制御することができる。

【0067】そして、検出電極60に導入された被測定ガスのNOxは、該検出電極60の周りにおいて還元又は分解されて、例えば $\text{NO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + 1/2 \text{O}_2$ の反応が引き起こされる。このとき、測定用ポンプセル64を構成する検出電極60と基準電極48との間には、酸素が第2室20から基準ガス導入空間16側に汲み出される方向に、所定の電圧Vp2、例えば430mV(700°C)が印加される。

【0068】従って、測定用ポンプセル64に流れるポンプ電流Ip2は、第2室20に導かれる雰囲気中の酸素濃度、即ち、第2室20内の酸素濃度と検出電極60にてNOxが還元又は分解されて発生した酸素濃度との和に比例した値となる。

【0069】この場合、第2室20内の雰囲気中の酸素濃度は、補助ポンプセル72にて一定に制御されていることから、前記測定用ポンプセル64に流れるポンプ電流Ip2は、NOxの濃度に比例することになる。ま

た、この $\text{NO}_x$ の濃度は、第4の拡散律速部62にて制限される $\text{NO}_x$ の拡散量に対応していることから、被測定ガスの酸素濃度が大きく変化したとしても、測定用ポンプセル64から電流計68を通じて正確に $\text{NO}_x$ 濃度を測定することが可能となる。

【0070】このことから、測定用ポンプセル64におけるポンプ電流値 $I_{p1}$ は、ほとんどが $\text{NO}_x$ が還元又は分解された量を表し、そのため、被測定ガス中の酸素濃度に依存するようなこともない。

【0071】ところで、この第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aにおいては、外部空間における排気圧の脈動によって、ガス導入口24を通じて酸素がセンサ素子14内に急激に入り込むことになるが、この外部空間からの酸素は、直接第1室18に入り込まずに、その前段の緩衝空間22に入り込むことになる。つまり、排気圧の脈動による酸素濃度の急激な変化は、緩衝空間22によって打ち消され、第1室18に対する排気圧の脈動の影響はほとんど無視できる程度となる。

【0072】その結果、第1室18における主ポンプセル44による酸素ポンピング量と被測定ガス中の酸素濃度との相関性がよくなり、測定用ポンプセル64での測定精度の向上が図られると同時に、第1室18を例えれば空燃比を求めるためのセンサとして兼用させることが可能となる。

【0073】ここで、2つの実験例（便宜的に、第1の実験例及び第2の実験例と記す）を示す。第1の実験例は、実施例1と比較例において、被測定ガス中に含まれる酸素の濃度を変えたときの主ポンプセル44に流れるポンプ電流 $I_{p1}$ の値をプロットしたものであり、その結果を図6A（比較例）及び図6B（実施例1）に示す。

【0074】また、第2の実験例は、実施例1と比較例において、被測定ガス中に含まれる酸素の濃度を変えたときの測定用ポンプセル64に流れる検出電流 $I_{p2}$ の値をプロットしたものであり、その結果を図7A（比較例）及び図7B（実施例1）に示す。

【0075】ここで、比較例は第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aにおいて、第1の拡散律速部26を取り除いて、第1室18の前段に緩衝空間22を設置しない構成としたものであり、実施例1は第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aと同じ構成としたものである。

【0076】これらの実験結果から、比較例においては、図6Aに示すように、酸素濃度が同じであってもポンプ電流 $I_{p1}$ の値に大きなばらつきがあり、酸素濃度とポンプ電流 $I_{p1}$ との間の相関性がほとんど失われていることがわかる。これにより、図7Aに示すように、検出電流 $I_{p2}$ にもばらつきが生じ、 $\text{NO}_x$ に対する測定精度が劣化している。これは第1室18が外部空間での排気圧の脈動による影響を直接受けていることに起因している。

【0077】一方、実施例1においては、図6Bに示すように、ポンプ電流 $I_{p1}$ の値と酸素濃度とに相関性があり、その結果、図7Bに示すように、検出電流 $I_{p2}$ もほとんどばらつきがなくなっていることがわかる。これは、緩衝空間22の存在によって外部空間での排気圧の脈動による影響がほとんど打ち消されていることに起因する。

【0078】次に、第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aの変形例10Aaについて図5を参照しながら説明する。なお、図1と対応するものについては同符号を記してその重複説明を省略する。

【0079】この変形例に係るガスセンサ10Aaは、図8に示すように、第1の実施の形態に係るガスセンサ10A（図1参照）とほぼ同様の構成を有するが、測定用ポンプセル64に代えて、測定用酸素分圧検出セル90が設けられている点で異なる。

【0080】この測定用酸素分圧検出セル90は、第1の固体電解質層12dの上面のうち、前記第2室20を形づくる上面に形成された検出電極92と、前記第1の固体電解質層12dの下面に形成された前記基準電極48と、これら両電極92及び48間に挟まれた第1の固体電解質層12dによって構成されている。

【0081】この場合、前記測定用酸素分圧検出セル90における検出電極92と基準電極48との間に、検出電極92の周りの雰囲気と基準電極48の周りの雰囲気との間の酸素濃度差に応じた起電力（酸素濃淡電池起電力） $V_2$ が発生することとなる。

【0082】従って、前記検出電極92及び基準電極48間に発生する起電力（電圧 $V_2$ ）を電圧計94にて測定することにより、検出電極92の周りの雰囲気の酸素分圧、換言すれば、被測定ガス成分（ $\text{NO}_x$ ）の還元又は分解によって発生する酸素によって規定される酸素分圧が電圧値 $V_2$ として検出される。

【0083】この変形例に係るガスセンサ10Aaにおいても、ガス導入口24と第1室18との間に緩衝空間22を有することから、排気圧の脈動による酸素濃度の急激な変化が、緩衝空間22によって打ち消され、第1室18に対する排気圧の脈動の影響はほとんど無視できる程度となる。

【0084】その結果、第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aと同様に、第1室18における主ポンプセル44による酸素ポンピング量と被測定ガス中の酸素濃度との相関性がよくなり、測定用酸素分圧検出セル90での測定精度の向上が図られることになると同時に、第1室18を例えれば空燃比を求めるためのセンサとして兼用させることが可能となる。

【0085】次に、第2の実施の形態に係るガスセンサ10Bについて図9～図14Bを参照しながら説明する。なお、図1と対応するものについては同符号を記してその重複説明を省略する。

【0086】この第2の実施の形態に係るガスセンサ10Bは、図9及び図10に示すように、第1の実施の形態に係るガスセンサ10A（図1参照）とほぼ同様の構成を有するが、以下の点で構成が異なる。

【0087】即ち、第1の拡散律速部26の構成が、図11にも示すように、第2のスペーサ層12eの前端部分における第2の固体電解質層12fの上面に接する部分に形成された横長の連通孔100である点と、第2の拡散律速部28の構成が、図12にも示すように、緩衝空間22と第1室18間に介在する第2のスペーサ層12eの第1の固体電解質層12dの上面に接する部分に形成された横長の連通孔102である点と、第3の拡散律速部30の構成が、図13にも示すように、第1室18と第2室20間に介在する第2のスペーサ層12eの第1の固体電解質層12dの上面に接する部分に形成された横長の連通孔104である点で第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aと異なる。

【0088】前記第1の拡散律速部26を構成する連通孔100と第2の拡散律速部28を構成する連通孔102の配置関係は、ガス導入方向に對向する投影面でみたとき、第1の拡散律速部26を構成する連通孔100と第2の拡散律速部28を構成する連通孔102とが重ならない位置とされている。即ち、緩衝空間22への入力と出力が一直線上に揃わないとたちとなっている。もちろん、前記連通孔100及び102は位置的に一部重なるように配置してもよいし、一致するように配置してもよい。また、前記連通孔100及び／又は連通孔102内にアルミナ等の多孔質体を埋め込むようにしてもよい。

【0089】なお、第3の拡散律速部30を構成する連通孔104は、図9及び図10並びに図13の例では、第1の固体電解質層12dの上面に接するように形成したが、その他、第2の固体電解質層12fの下面に接するように形成するようにしてもよい。

【0090】そして、第2の実施の形態に係るガスセンサ10Bにおいては、外部空間における排気圧の脈動によってガス導入口24を通じて酸素がセンサ素子14に急激に入り込むことになるが、この外部空間からの酸素は、直接第1室18に入り込まずに、その前段の緩衝空間22に入り込むことになる。つまり、排気圧の脈動による酸素濃度の急激な変化は、緩衝空間22によって打ち消され、第1室18に対する排気圧の脈動の影響はほとんど無視できる程度となる。

【0091】その結果、第1室18における主ポンプセル44による酸素ポンピング量と被測定ガス中の酸素濃度との相関性がよくなり、測定用ポンプセル64での測定精度の向上が図られると同時に、第1室18を例えれば空燃比を求めるためのセンサとして兼用させることが可能となる。

【0092】ここで、1つの実験例（便宜的に、第3の

実験例と記す）を示す。この第3の実験例は、実施例2と比較例において、被測定ガス中に含まれる酸素の濃度を変えたときの主ポンプセル44に流れるポンプ電流Ip1の値をプロットしたものであり、その結果を図14A（比較例）及び図14B（実施例2）に示す。

【0093】ここで、比較例は前記第1及び第2の実験例で用いたガスセンサと同様の構成を有しており、実施例2は第2の実施の形態に係るガスセンサ10Bと同じ構成としたものである。

【0094】これらの実験結果から、比較例においては、図14Aに示すように、酸素濃度が同じであってもポンプ電流Ip1の値に大きなばらつきがあり、酸素濃度とポンプ電流Ip1との間の相関性がほとんど失われていることがわかる。これにより、検出電流Ip2にもばらつきが生じ、NOxに対する測定精度が劣化している。これは第1室18が外部空間での排気圧の脈動による影響を直接受けていることに起因している。

【0095】一方、実施例2においては、図14Bに示すように、ポンプ電流Ip1の値と酸素濃度とに相関性があり、その結果、検出電流Ip2もほとんどばらつきがなくなっていることがわかる。これは、緩衝空間22の存在によって外部空間での排気圧の脈動による影響がほとんど打ち消されていることに起因する。

【0096】次に、第2の実施の形態に係るガスセンサ10Bの変形例10Baについて図15を参照しながら説明する。なお、図9と対応するものについては同符号を記してその重複説明を省略する。

【0097】この変形例に係るガスセンサ10Baは、図15に示すように、第2の実施の形態に係るガスセンサ10B（図9参照）とほぼ同様の構成を有するが、測定用ポンプセル64に代えて、測定用酸素分圧検出セル90が設けられている点で異なる。

【0098】この場合、第1の実施の形態に係るガスセンサ10Aの変形例10Aa（図8参照）と同様に、前記測定用酸素分圧検出セル90における検出電極92と基準電極48との間に、検出電極92の周りの雰囲気と基準電極48の周りの雰囲気との間の酸素濃度差に応じた起電力（酸素濃淡電池起電力）V2が発生することとなる。

【0099】従って、前記検出電極92及び基準電極48間に発生する起電力（電圧V2）を電圧計94にて測定することにより、検出電極92の周りの雰囲気の酸素分圧、換言すれば、被測定ガス成分（NOx）の還元又は分解によって発生する酸素によって規定される酸素分圧が電圧値として検出される。

【0100】この変形例に係るガスセンサ10Baにおいても、ガス導入口24と第1室18との間に緩衝空間22を有することから、排気圧の脈動による酸素濃度の急激な変化が緩衝空間22によって打ち消され、第1室18に対する排気圧の脈動の影響はほとんど無視できる

程度となる。

【0101】その結果、第1の実施の形態に係るガスセンサの変形例10Aaと同様に、第1室18における主ポンプセル44による酸素ポンピング量と被測定ガス中の酸素濃度との相関性がよくなり、測定用酸素分圧検出セル90での測定精度の向上が図られると同時に、第1室18を例えれば空燃比を求めるためのセンサとして兼用させることができとなる。

【0102】ここで、主ポンプセル44に流れるポンプ電流Ip1と緩衝空間22の容積の関係について考察する。

【0103】好適な緩衝空間22の容積は、主ポンプセル44に流れるポンプ電流Ip1と何らかの関係があるものと考えられる。

【0104】第2の実施の形態に係るガスセンサ10B(図9参照)において、第1及び第2の拡散律速部26及び28における各ガス拡散抵抗をD1及びD2、第1の拡散律速部26を構成する横長の連通孔100及び第2の拡散律速部28を構成する横長の連通孔102の各断面積をS1及びS2、これら連通孔100及び102のガス導入方向に沿った長さをL1及びL2としたとき、

$$D1 = L1 / S1$$

$$D2 = L2 / S2$$

となる。

【0105】また、主ポンプセル44に流れるポンプ電流Ip1は、以下の式で近似される。

$$[0106] Ip1 = (4F/RT) \times D \times (S/L) \times (POe - POD)$$

なお、Fはファラデー数(A・sec)、Rは気体定数(=82.05 cm<sup>3</sup>·atm/K·mol)、Tは絶対温度(K)、Dは酸素のガス拡散係数(=1.68 cm<sup>2</sup>/sec)、S/Lは拡散抵抗D1及びD2の合成値の逆数、POe-POdは外部空間における被測定ガスの酸素濃度と第1室18内の酸素濃度との差を示す。

【0107】そして、第1及び第2の実施の形態に係るガスセンサ10A及び10B(各変形例10Aa及び10Baを含む)においては、緩衝空間22の容積を拡散抵抗D1及びD2の合成値L/Sの大きさに応じて構成するようにしている。

【0108】例えば、前記第1及び第2の実施の形態に係るガスセンサ10A及び10Bにおいては、共に第1の拡散律速部26と第2の拡散律速部28がシリーズに設けられた形態を有するため、各拡散抵抗D1及びD2の合成値はD1+D2となることから、緩衝空間22の容積はD1+D2に応じた大きさとなる。

【0109】特に、前記第1及び第2の実施の形態に係るガスセンサ10A及び10Bにおいては、第1の拡散律速部26における拡散抵抗D1を第2の拡散律速部28における拡散抵抗D2よりも大きく設定するようにし

てある。

【0110】そのため、前記第1及び第2の実施の形態に係るガスセンサ10A及び10B(各変形例10Aa及び10Baを含む)においては、外部空間における排気圧の脈動による被測定ガスの緩衝空間22への急激な入り込みをより効果的に抑制することができ、第1室18に対する排気圧の脈動の影響をなくすという緩衝空間22の効果をより一層発揮させることができとなる。

【0111】なお、図示しないが、第1の拡散律速部26を構成する連通孔100と第2の拡散律速部28を構成する連通孔102の形成位置を第2の実施の形態(図9参照)と逆の位置にしてもよい。即ち、連通孔100を第1の固体電解質層12d寄りに形成し、連通孔102を第2の固体電解質層12f寄りに形成するようにしてもよい。

【0112】この場合も、第3の拡散律速部30を構成する連通孔104は、第2の固体電解質層12fの下面に接するように形成してもよいし、図示しないが、第1の固体電解質層12dの上面に接するように形成するようにしてもよい。

【0113】次に、前記第2の実施の形態に係るガスセンサ10B(その変形例10Baを含む)における第1及び第2の拡散律速部26及び28の構成に関し、2つの変形例を図16～図35を参照しながら説明する。

【0114】まず、第1の変形例は、図16及び図17に示すように、第2の実施の形態に係るガスセンサ10Bにおいて、第1の固体電解質層12dのうち、前記緩衝空間22に接する部分を除去して、該緩衝空間22の容積を2倍にしたものである。これにより、第1室18に対する排気圧の脈動による影響を更に低減することができる。

【0115】この場合、第1の拡散律速部26を構成する連通孔100を第2のスペーサ層12eにおける第2の固体電解質層12f寄りに形成するようにしたが、その他、第2のスペーサ層12eにおける第1の固体電解質層12d寄りに形成するようにしてもよい。また、前記連通孔100を第1の固体電解質層12dにおける第2のスペーサ層12e寄り、あるいは第1の固体電解質層12dにおける第1のスペーサ層12c寄りに形成するようにしてもよい。

【0116】次に、第2の変形例は、図18及び図19に示すように、第2の実施の形態に係るガスセンサ10Bにおいて、第1の固体電解質層12dのうち、前記緩衝空間22に接する部分を除去し、更に、その下層の第1のスペーサ層12cの一部を除去して、該緩衝空間22の容積を3倍にしたものである。これにより、第1室18に対する排気圧の脈動による影響を前記第1の変形例(図16参照)の場合よりも更に低減することができる。

【0117】図18の例では、第1の拡散律速部26を

構成する連通孔 100 を第 2 のスペーサ層 12e における第 2 の固体電解質層 12f 寄りに形成するようにしたが、その他、第 2 のスペーサ層 12e における第 1 の固体電解質層 12d 寄りに形成するようにしてもよい。

【0118】また、前記連通孔 100 を第 1 の固体電解質層 12d における第 2 のスペーサ層 12e 寄り、あるいは第 1 の固体電解質層 12d における第 1 のスペーサ層 12c 寄りに形成するようにしてもよいし、第 1 のスペーサ層 12c における第 1 の固体電解質層 12d 寄り、あるいは第 1 のスペーサ層 12c における第 2 の基板層 12b 寄りに形成するようにしてもよい。

【0119】次に、第 3 の実施の形態に係るガスセンサ 10C について図 20～図 24 を参照しながら説明する。なお、図 9 と対応するものについては同符号を記してその重複説明を省略する。

【0120】この第 3 の実施の形態に係るガスセンサ 10C は、図 20～図 22 に示すように、第 2 の実施の形態に係るガスセンサ 10B（図 9 参照）とほぼ同様の構成を有するが、第 1 及び第 2 の拡散律速部 26 及び 28 が縦長のスリット 120 及び 122 である点で異なる。

【0121】図 21 及び図 22 の例では、第 1 の拡散律速部 26 を構成するスリット 120 と、第 2 の拡散律速部 28 を構成するスリット 122 とを、ガス導入方向に對向する投影面でみたとき、ほぼ一致する位置に形成した場合を示している。

【0122】もちろん、前記スリット 120 及び 122 は、位置的に一部重なるように配置してもよいし、まったく重ならないように配置してもよい。また、前記スリット 120 及び／又はスリット 122 内にアルミナ等の多孔質体を埋め込むようにしてもよい。

【0123】前記スリット 120 及び 122 を互いに重ならないように配置するには、例えば図 23 に示すように、センサ素子 14 を正面からみたときに、第 1 の拡散律速部 26 を構成する縦長のスリット 120 を例えば右側寄り（又は左側寄り）に形成し、図 24 に示すように、前記第 2 の拡散律速部 28 を構成するスリット 122 を左側寄り（又は右側寄り）に形成することで実現できる。

【0124】この第 3 の実施の形態に係るガスセンサ 10C においても、第 2 の実施の形態に係るガスセンサ 10B の変形例 10Ba（図 15 参照）と同様に、測定用ポンプセル 64 に代えて、測定用酸素分圧検出セル 90 を設けるようにしてもよい。

【0125】また、第 2 の実施の形態に係るガスセンサ 10B の第 1 の変形例（図 16 参照）及び第 2 の変形例（図 18 参照）と同様に、第 1 の固体電解質層 12d のうち、前記緩衝空間 22 に接する部分を除去して、該緩衝空間 22 の容積を 2 倍にするようにしてもよいし、第 1 の固体電解質層 12d のうち、前記緩衝空間 22 に接する部分を除去し、更に、その下層の第 1 のスペーサ層

12c の一部を除去して、該緩衝空間 22 の容積を 3 倍にするようにしてもよい。

【0126】これらの例においても、第 1 の拡散律速部 26 を構成するスリット 120 を第 1 の固体電解質層 12d に設けるようにしてもよいし、特に、緩衝空間 22 の容積を 3 倍にするタイプ（図 18 参照）については、前記スリット 120 を第 1 のスペーサ層 12c に設けるようにしてもよい。

【0127】次に、第 4 の実施の形態に係るガスセンサ 10D について図 25～図 27 を参照しながら説明する。なお、図 9 と対応するものについては同符号を記してその重複説明を省略する。

【0128】この第 4 の実施の形態に係るガスセンサ 10D は、図 25～図 27 に示すように、第 2 の実施の形態に係るガスセンサ 10B（図 9 参照）とほぼ同様の構成を有するが、第 1 及び第 2 の拡散律速部 26 及び 28 が断面ほぼ円形の小孔 110 及び 112 である点で異なる。

【0129】この場合、ガス導入方向に對向する投影面でみたとき、第 1 の拡散律速部 26 を構成する小孔 110 と第 2 の拡散律速部 28 を構成する小孔 112 とが重ならないようにすることが好ましい。これは、例えば図 26 及び図 27 にも示すように、第 1 の拡散律速部 26 を構成する小孔 100 を第 2 のスペーサ層 12e における幅方向のほぼ中央部分であって、上層の第 2 の固体電解質層 12f に近接する部分に形成し、第 2 の拡散律速部 28 を構成する小孔 112 を第 2 のスペーサ層 12e における幅方向のほぼ中央部分であって、下層の第 1 の固体電解質層 12d に近接する部分に形成することで実現できる。

【0130】もちろん、前記第 1 の拡散律速部 26 を構成する小孔 110 を、センサ素子 14 を正面からみたときに、例えば右側寄りに形成し、前記第 2 の拡散律速部 28 を構成する小孔 112 を左側寄りに形成することでも実現できる。

【0131】なお、前記小孔 110 及び 112 は位置的に一部重なるように配置してもよいし、一致するように配置してもよい。また、前記小孔 110 及び／又は小孔 112 内にアルミナ等の多孔質体を埋め込むようにしてもよい。

【0132】この第 4 の実施の形態に係るガスセンサ 10D においても、第 2 の実施の形態に係るガスセンサ 10B の変形例 10Ba（図 15 参照）と同様に、測定用ポンプセル 64 に代えて、測定用酸素分圧検出セル 90 を設けるようにしてもよい。

【0133】また、第 2 の実施の形態に係るガスセンサ 10B の第 1 の変形例（図 16 参照）及び第 2 の変形例（図 18 参照）と同様に、第 1 の固体電解質層 12d のうち、前記緩衝空間 22 に接する部分を除去して、該緩衝空間 22 の容積を 2 倍にするようにしてもよいし、第

1の固体電解質層12dのうち、前記緩衝空間22に接する部分を除去し、更に、その下層の第1のスペーサ層12cの一部を除去して、該緩衝空間22の容積を3倍にするようにしてもよい。

【0134】これらの例においても、第1の拡散律速部26を構成する小孔110を第1の固体電解質層12dに設けるようにしてもよいし、特に、緩衝空間22の容積を3倍にするタイプ(図18参照)については、前記小孔110を第1のスペーサ層12cに設けるようにしてもよい。

【0135】次に、第5の実施の形態に係るガスセンサ10Eについて図28及び図29を参照しながら説明する。なお、図9と対応するものについては同符号を記してその重複説明を省略する。

【0136】この第5の実施の形態に係るガスセンサ10Eは、図28に示すように、前記第2の実施の形態に係るガスセンサ10Bとほぼ同様の構成を有するが、第2のスペーサ層12eの前端部に形成されたガス導入口24と第1の拡散律速部26の間に空間部130が形成されている点で異なる。この空間部130は、外部空間の被測定ガス中に発生する粒子物(ストート、オイル燃焼物等)が緩衝空間22の入り口付近にて詰まるということを回避するための目詰まり防止部130として機能するものであり、これにより、測定用ポンプセル64において、より高精度にNOx成分を測定することが可能となる。

【0137】この第5の実施の形態に係るガスセンサ10Eにおいても、第2の実施の形態に係るガスセンサ10Bの変形例10Ba(図15参照)と同様に、測定用ポンプセル64に代えて、測定用酸素分圧検出セル90を設けるようにしてもよい。

【0138】また、第2の実施の形態に係るガスセンサ10Bの第1の変形例(図16参照)及び第2の変形例(図18参照)と同様に、第1の固体電解質層12dのうち、前記緩衝空間22に接する部分を除去して、該緩衝空間22の容積を2倍にするようにしてもよいし、第1の固体電解質層12dのうち、前記緩衝空間22に接する部分を除去し、更に、その下層の第1のスペーサ層12cの一部を除去して、該緩衝空間22の容積を3倍にするようにしてもよい。

【0139】これらの例においても、第1の拡散律速部26を構成する連通孔100を第2のスペーサ層12eにおける第1の固体電解質層12d寄りに設けるようにしてもよい。また、前記連通孔100を第1の固体電解質層12dにおける第2のスペーサ層12e寄り、あるいは第1の固体電解質層12dにおける第1のスペーサ層12c寄りに形成するようにしてもよいし、第1のスペーサ層12cにおける第1の固体電解質層12d寄り、あるいは第1のスペーサ層12cにおける第2の基板層12b寄りに形成するようにしてもよい。

【0140】特に、緩衝空間22の容積を3倍にするタイプ(図18参照)と同様の構成を採用する場合は、例えば図29に示すように、目詰まり防止部130の開口を、第1のスペーサ層12c、第1の固体電解質層12d及び第2のスペーサ層12eにわたって連続的に形成したものでもよい。

【0141】前記第1～第5の実施の形態に係るガスセンサ10A～10E(各変形例10Aa、10Baを含む)では、測定すべき所定ガス成分としてNOxを対象としたが、被測定ガス中に存在する酸素の影響を受けるNOx以外の結合酸素含有ガス成分、例えばH2OやCO2等の測定にも有効に適用することができる。

【0142】例えばCO2やH2Oを電気分解して発生したO2を酸素ポンプで汲み出す構成のガスセンサや、H2Oを電気分解することによって発生したH2をプロトンイオン伝導性固体電解質を用いてポンピング処理するガスセンサにも適用させることができる。

【0143】なお、この発明に係るガスセンサは、上述の実施の形態に限らず、この発明の要旨を逸脱することなく、種々の構成を探り得ることはもちろんである。

【0144】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係るガスセンサによれば、被測定ガス中に発生する排気圧の脈動の影響を回避することができ、検出電極での測定精度の向上を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施の形態に係るガスセンサの構成を示す断面図である。

【図2】図1におけるII-II線上的断面図である。

【図3】第1の実施の形態に係るガスセンサの正面図である。

【図4】図1におけるIV-IV線上的断面図である。

【図5】図1におけるV-V線上的断面図である。

【図6】図6Aは、比較例において、被測定ガス中に含まれる酸素の濃度を変えたときの主ポンプセルに流れるポンプ電流の値をみた第1の実験例の結果を示す特性図であり、図6Bは、実施例1において、前記第1の実験例の結果を示す特性図である。

【図7】図7Aは、比較例において、被測定ガス中に含まれる酸素の濃度を変えたときの測定用ポンプセルに流れる検出電流の値をみた第2の実験例の結果を示す特性図であり、図7Bは、実施例1において、前記第2の実験例の結果を示す特性図である。

【図8】第1の実施の形態に係るガスセンサの変形例を示す断面図である。

【図9】第2の実施の形態に係るガスセンサの構成を示す断面図である。

【図10】図9におけるX-X線上的断面図である。

【図11】第2の実施の形態に係るガスセンサの正面図である。

【図12】図9におけるXII-XII線上の断面図である。

【図13】図9におけるX—I—I—I—X—I—I—I線上の断面図である。

【図14】図14Aは、比較例において、被測定ガス中に含まれる酸素の濃度を変えたときの主ポンプセルに流れるポンプ電流の値をみた第3の実験例の結果を示す特性図であり、図14Bは、実施例2において、前記第3の実験例の結果を示す特性図である。

【図15】第2の実施の形態に係るガスセンサの変形例を示す断面図である。

【図16】第2の実施の形態に係るガスセンサにおける拡散律速部についての第1の変形例の構成を示す断面図である。

【図17】図16におけるXVI-XVII線上の断面図である。

【図18】第2の実施の形態に係るガスセンサにおける拡散律速部についての第2の変形例の構成を示す断面図である。

【図19】図18におけるXIX-XIX線上の断面図である。

【図20】第3の実施の形態に係るガスセンサの構成を示す断面図である。

【図21】第3の実施の形態に係るガスセンサの正面図である。

【図22】図20におけるX-X' - X-X'線上の断面図である。

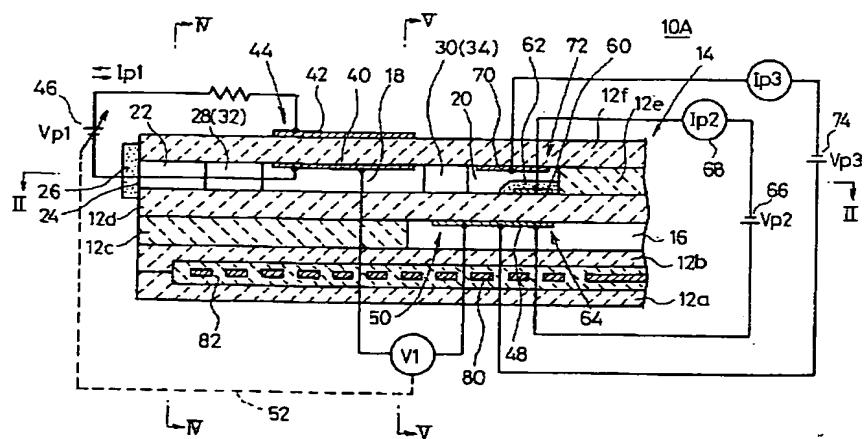
【図23】第3の実施の形態に係るガスセンサの変形例を示す正面図である。

【図24】第3の実施の形態に係るガスセンサの変形例を示し、図20におけるX-X-I-I-X-X-I-I線上と同様の線上的断面図である。

【図25】第4の実施の形態に係るガスセンサの構成を

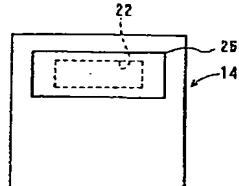
〔四〕

FIG. 1

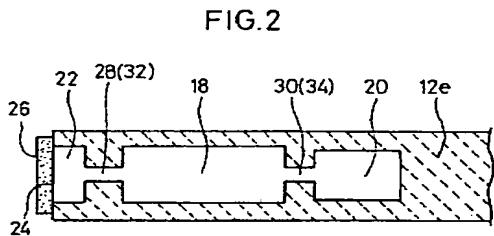


〔図3〕

FIG. 3

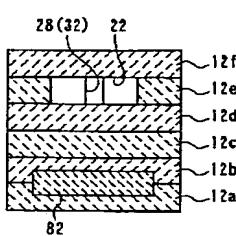


【図 2】

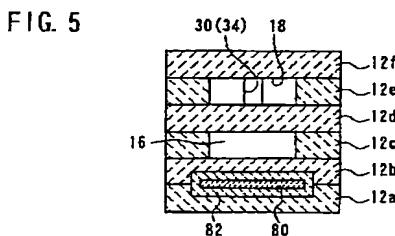


【図 4】

FIG. 4

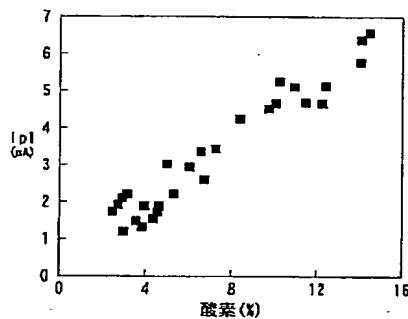


【図 5】



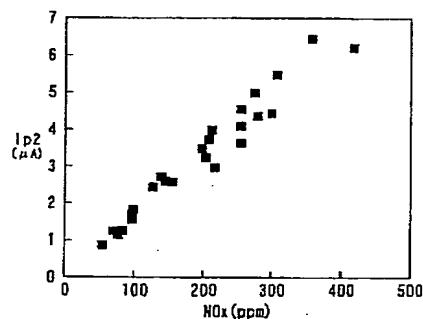
【図 6】

FIG. 6A



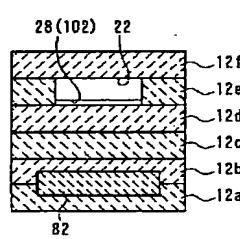
【図 7】

FIG. 7A



【図 12】

FIG. 12



【図 13】

FIG. 13

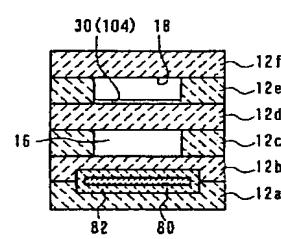


FIG. 6B

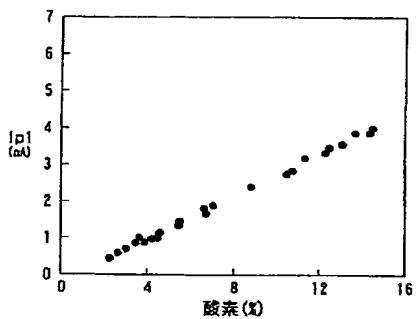
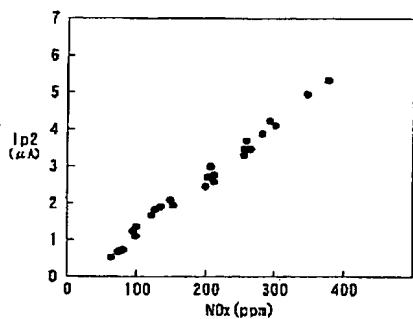
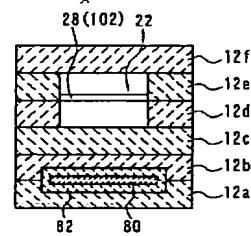


FIG. 7B



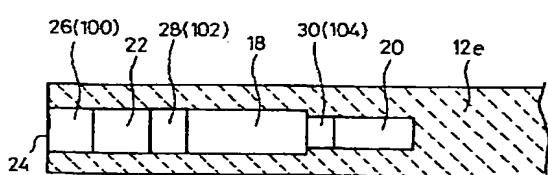
【図 17】

FIG. 17



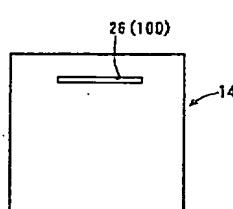
【図 10】

FIG. 10



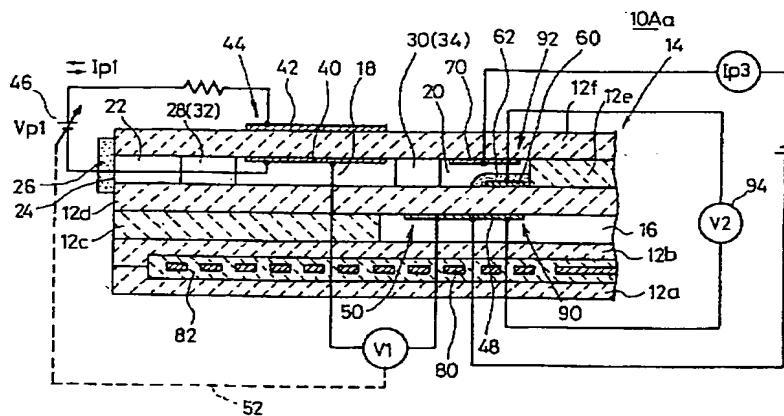
【図 11】

FIG. 11



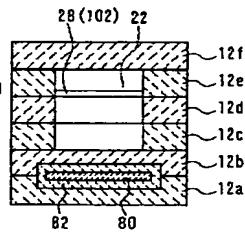
【図 8】

FIG.8



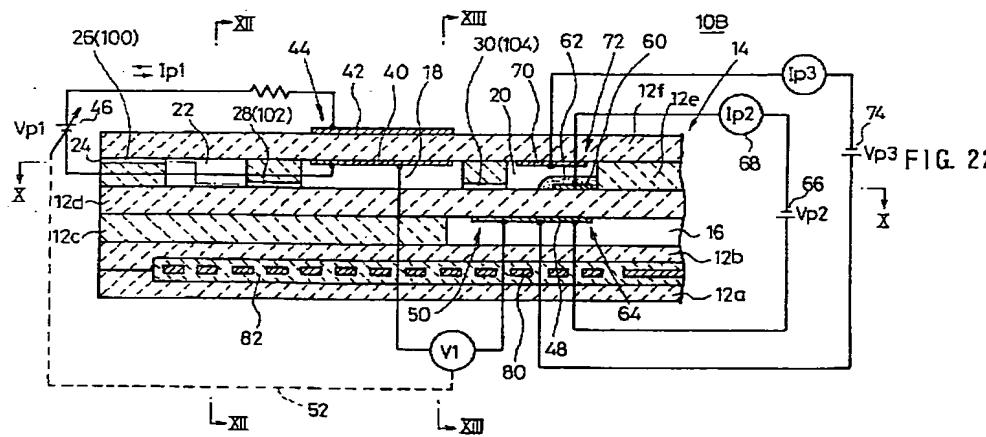
【図 19】

FIG. 19



【図 9】

FIG.9



【図 15】

FIG.15

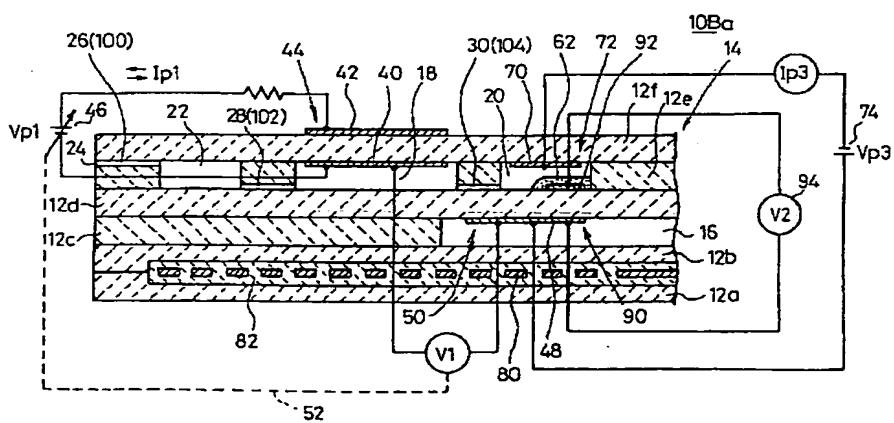
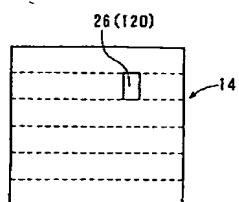


FIG. 23



【図 24】

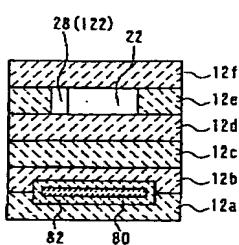
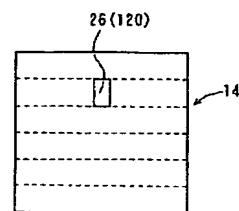
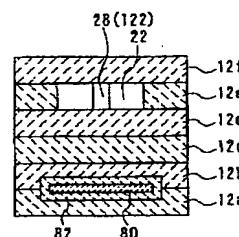


FIG. 24

FIG. 21



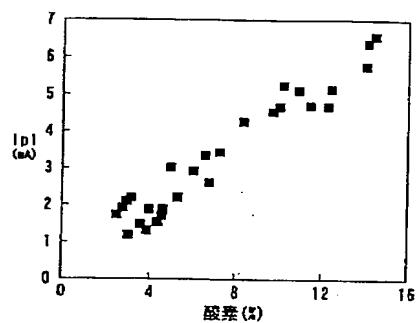
【図 22】



【図 23】

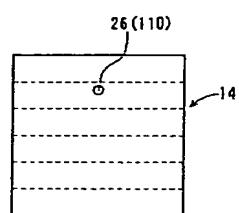
【図 14】

FIG. 14A



【図 26】

FIG. 26



【図 27】

FIG. 27

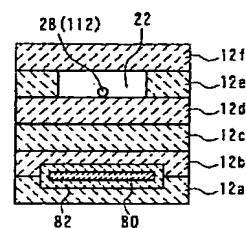
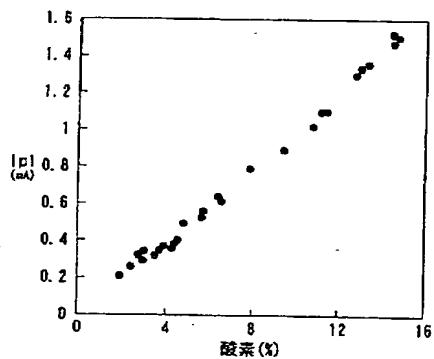
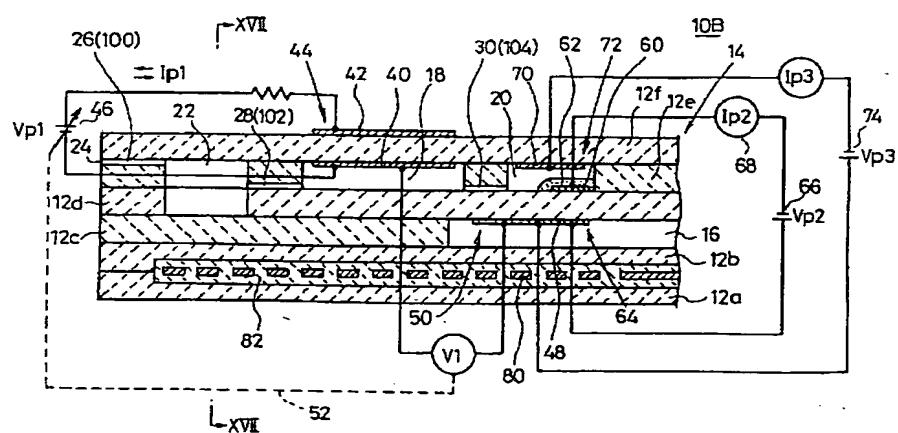


FIG. 14B



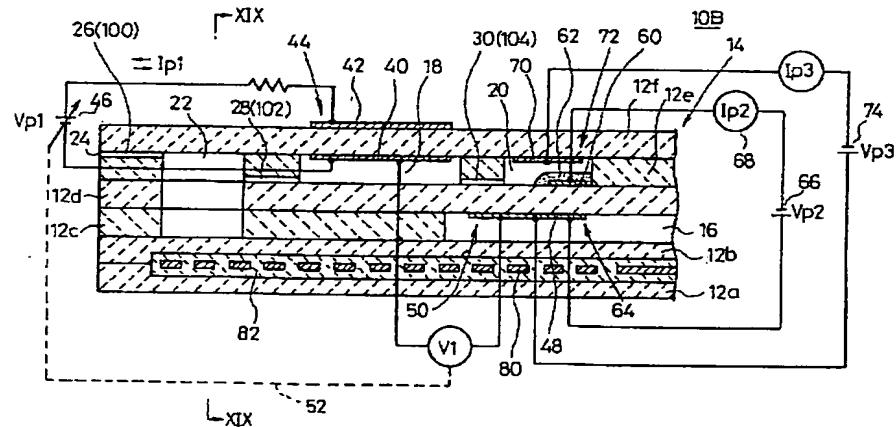
【図 16】

FIG. 16



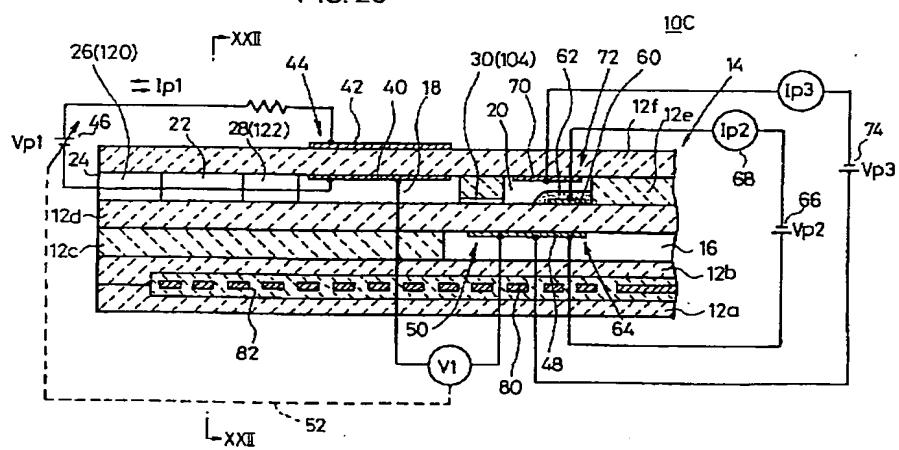
【図18】

FIG.18



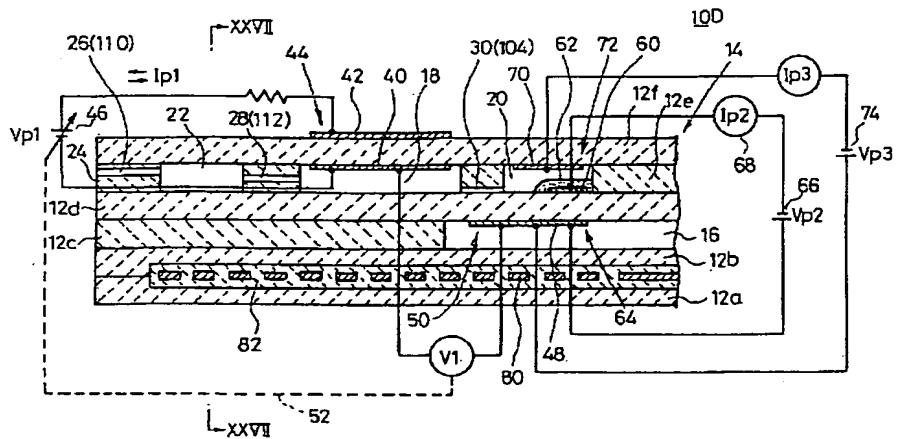
【図20】

FIG.20



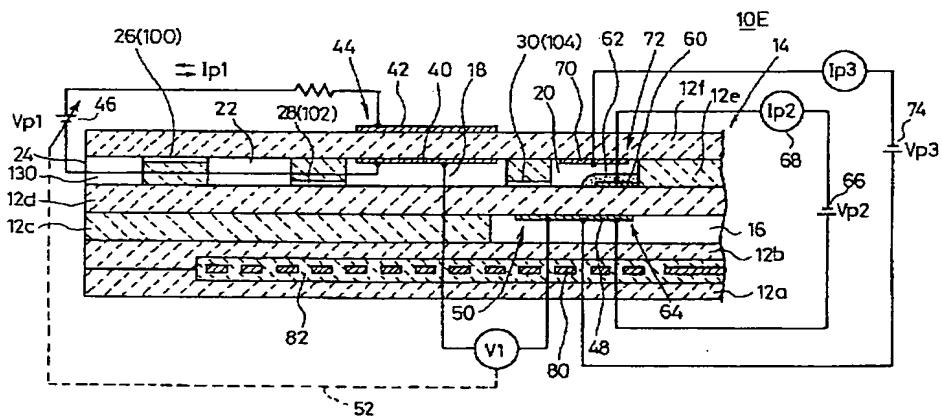
【図 25】

FIG. 25



【図 28】

FIG. 28



【図 29】

FIG. 29

